

金属羰基化合物氧原子转移反应*

一在PhIO存在下Cr (CO)。的CO 取代反应动力学与机理的研究

申建坤 师颜龙 高忆慈 史启祯

(兰州大学化学系)

Fred Basolo

(美国西北大学化学系)

关键词:亚碘氨苯 六羰基合铬 氧原子转移 动力学

亚碘酰苯作为氧原子转移试剂越来越引起人们的注意。Patton⁽¹⁾曾在PhIO存在的 条件下合成了〔η⁵-C₅(CH₃)_sReCONOPPh₃)BF₄,指出PhIO可能氧化消除了一个 羰 基。但有关PhIO与金属羰基化合物反应的动力学研究未见报道。为了解其反应性质, 我们对在PhIO存在下Cr(CO)₆的取代反应进行了研究。

实 验

试剂: Cr(CO)_e是Stream公司产品,通过升华提纯; PhIO按文献^{c4}7报 道的 方法 合成并提纯,通过了红外光谱和元素分析; 甲醇和THF分别用Mg(OCH_a)_e和Na 砂干 燥,使用前蒸出。

仪器: 日本Shimadzu UV-240紫外分光光度计,美国Nicolet-5DX FT-IR 光谱仪。

动力学实验:动力学数据是通过配有恒温装置的UV-240紫外可见分光光度计测量产物的消光度得到。所有反应是在配体CH。CN的浓度及PhIO表观浓度至少大于 Cr(CO)。 浓度10倍的条件下进行。所有操作是运用标准 Schlenk Ar 保护技术进行。按下列公式进行数据处理:

 $\ln(A_{\infty} - A_t) = -k_{obs}t + 常数$

本文于1987年9月15日收到。

[•] 中国科学院科学基金资助课题

式中 A_t 为时间 t 时产物的消光度, A_{∞} 为反应终了产物的消光度。以 $\ln(A_{\infty} - A_t)$ 对 t 线 性回归, 在约 2 个半衰期内求得 k_{obs} , 其线性相关系数r > 0.995。

结果与讨论

由于PhIO在固态时是一多聚体⁽³⁾,它不能溶于大多数有机溶剂中,但在甲醇中由于生成PhI(OCH₃)₂而有较好的溶解性。反应(1)是在CH₃OH/THF(V/V = 1/2)混合溶剂中跟踪的。

$$Cr(CO)_{6} + PhIO + CH_{3}CN \xrightarrow{H_{2}O} Cr(CO)_{5}NCCH_{3} + PhI + CO_{2}$$
 (1)

红外动力学谱图(图1)表明在1945cm⁻¹有一上升峰,按文献⁽⁴⁾报道该峰为Cr(CO)₅·NCCH₃的CO伸缩振动峰。结果表明表观速度常数k_{0b}分别与[PhIO]_{0bs}、[H₂O]成正比(图2、3),与甲醇浓度的平方成反比(图4),与NCCH₃浓度无关(表1)。故反应遵循速度方程(2):

$$r = k \frac{[Cr(CO)_{\bullet}](PhIO)[H_2O]}{[CH_3OH]^2}$$
(2)

文献(⁵)报道PhIO易与甲醇发生反应生成PhI(OCH₃)₂单体,同时PhI(OCH₃)₂也易发 生水解。因此在反应体系有下列平衡存在:



图 1 反应(1)的红外动力学谱图 Fig. 1 Infrared absorbance changes vs time for reaction(1)



- 图2 表观速度常数与PhIO表观浓度 的关系
- Fig. 2 Plots of kobs vs [Ph1OJobs for reaction(1) (H2O) = 0.153(M), MeOH/THF = 1/2(V/V)



图 3 表观速度常数与H₂O浓度的关系 Fig. 3 Plot of kobs vs H₂O concentration for reaction(1) MeOH/THF=1/2(V/V), [PhIO]obs =2.83×10⁻³(M) t=30℃



图 4 表观速度常数与甲醇浓度的关系

Fig. 4 Plot of k_{obs} vs $1/(CH_3OH)$ for reaction(1) (PhIO]_{obs} = 2.83 × 10⁻³(M), (H₂O] = 0.135(M) t = 30°C

表1 30℃时反应(1)的表现速度常数

Table 1 Observed Rate Constants for Reaction(1) at 30°C

(MeCN) $\times 10^{2}$ (M)	$k_{\rm HDR} \times 10^3 (\rm S^{-1})$		
4.42	3.33		
8.84	3.69		
13.3	3.36		
17.7	3.50		

 $(PhIO)_{obs} = 2.83 \times 10^{-3} (M), H_2O = 0.135(M) MeOH/THF = 1/5(V/V).$

$$\frac{k}{\mathrm{PhIO}+2\mathrm{CH}_{s}\mathrm{OH}} \mathrm{PhI}(\mathrm{OCH}_{s})_{2}+2\mathrm{H}_{2}\mathrm{O} \qquad (3)$$

即[PhIO]=k (PhI(OCH₃),)(H₂O),在本实验条件下[CH₃OH]≫(H₂O),所以

[PhIO]= k [PhIO]_{ob},[H₂O] [CH₃OH]²。将上式与(2)式对比得

 $r = k_2 [Cr(CO)_n] [PhIO]$ (4)

即反应按缔合机理进行。表 2 给出了[H₂O] = 0.153M CH₃OH/THF = 1/2(V/V)时, 以 k_{ob_3} 对[PhIO]_{ob_3}进行线性回归得到的速度常数和反应活化参数,较小的 ΔH^* 和负的活 化熵进一步支持了缔合机理。

综上所述,提出如下机理是合理的;

PhIO+2CH₃OH
→ PhI(OCH₃)₂+H₂O
⊕
PhIO+Cr(CO)₆
$$\frac{k_2}{42}$$
 → [Cr(CO)₆ · PhIO)[≠]
·↓ ⊕
Cr(CO₅)NCCH₃ ← $\frac{CH_3CN}{42}$ "Cr(CO)₅" + PhI+CO₂

由于PhIO中氧原子带有负电荷,它可通过亲核进攻羰基碳原子或中心金属原子来完成 上述机理中的慢步骤。从空间效应考虑,进攻羰基碳所经过的过渡态空间位阻要小。与 中心金属原子Cr相比,羰基碳原子是较硬的酸,按软硬酸碱理论氧原子倾向于进攻羰 基碳。对Me_sNO与M(CO)。反应动力学研究表明^(*)Me_sNO中氧原子亲核进攻羰基碳 原子使其以CO₂的形式脱离中心金属原子生成 M(CO)。活性中间体。在此 PhIO 与 Me_sNO可能具有类似的性质。

t(°C)	rate constant		$\Delta H \neq (kJ/mol)$	∆ S≠(J/mol· K)
 22.0	0.156		50.6+1.8	- 89.5 + 6.7
27.4	0.218			
32.5	0.307			· ·
42.0	0.611			

表2 反应(1)的速度常数和活化参数 Table 2 Pate Constants and Activation Parameters for Peaction(1)

 $(H_2O) = 0.153(M)$, MeOH/THF = 1/2(V/V)

参 考 文 献

- (1) Patton, A.T., J. Am. Chem. Soc., 105, 5804-11(1983).
- [2] Saltzman, H., Sharefkin, J.G., Org.Synth., 43, 60(1963).
- [3] Siebert, B.C., Z. Anorg. Allg. Chem., 426(2), 173-83(1976).
- [4] Ross, B.F., Grassell, J.G., Ritchev, W.M., Kaesz, H.D., Inorg. Chem., 2, 1023(1963).
- [5] Schardt, B.C., Hill, L., Inorg. Chem., 22, 1563-65(1983).
- [6] Shi, Y.L., Gao, Y.C., Shi, Q.Z., Kershner, D.L., Basolo, F., Organomet., 6, 1528(1987).

OXYGEN ATOM TRANSFER REACTIONS TO METAL CARBONYLS-KINETICS AND MECHANISM OF CAR-BONYL SUBSTITUTION REACTION OF Cr(CO)₆ IN PRESENCE OF C₆H₅IO

Shen Jiankun Shi Yianlong Gao Yici Shi Qizhen

(Department of Chemistry, Lanzhou University, Lanzhou)

Fred Basolo

(Northwestern University, Evanston, I. 60208 USA)

Detailed kinetic data are reported for the reaction of CO substitution of $Cr(CO)_6$ in CH_3OH -THF mixed solvent in the presence of PhIO. The results indicate that the reaction follows associative rate law, and is independent of entering ligand. The effects of CH_3OH as solvent and of water as a catalyst on the reaction have been investigated quantitatively.

Keywords	iodosobenzene	chromium	hexacarbonyl	oxygen atom	transfer
	kinetics				•
				,	
				. *	ین را د رو